

**PROCESS FOR PRODUCING POLYURETHANE FOAM, POLYURETHANE FOAM,
AND ABRASIVE SHEET****Patent number:** WO0196434**Publication date:** 2001-12-20**Inventor:** SEYANAGI HIROSHI (JP); INOUE KAORU (JP);
OGAWA KAZUYUKI (JP); MASUI TAKASHI (JP); ONO
KOICHI (JP)**Applicant:** TOYO TIRE & RUBBER CO (JP); TOYO BOSEKI (JP);
SEYANAGI HIROSHI (JP); INOUE KAORU (JP);
OGAWA KAZUYUKI (JP); MASUI TAKASHI (JP); ONO
KOICHI (JP)**Classification:****- international:** C08G18/10; C08J9/02**- european:** B24D3/28; B24D11/00B2; C08J9/00L83; C08J9/30**Application number:** WO2001JP04831 20010607**Priority number(s):** JP20000176732 20000613**Also published as:**

US6777455 (B2)

US2002183409 (A1)

Cited documents:

JP2000178374

JP11302355

US4927861

JP8012794

Report a data error here**Abstract of WO0196434**

A process for producing a finely cellular polyurethane foam by mixing a first ingredient comprising an isocyanate compound with a second ingredient comprising a compound containing an active hydrogen group, characterized by comprising adding a nonionic silicone surfactant containing no hydroxyl group to at least one of the first and second ingredients in an amount of 0.1 to 5 wt.%, excluding 5 wt.%, based on the total amount of the first and second ingredients, subsequently agitating the surfactant-containing ingredient together with an unreactive gas to disperse the unreactive gas as fine bubbles to prepare a bubble dispersion, and then mixing the bubble dispersion with the remaining ingredient to cure the resultant mixture. Thus, a polyurethane foam having uniform fine cells and a higher hardness than ones having the same density can be produced without using a chemically reactive blowing agent such as water, vaporizable expandable blowing agent such as a fluorocarbon, or other substance such as a finely particulate hollow foam or solvent-soluble substance.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 12 月 20 日 (20.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/96434 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 18/10, C08J 9/02 [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04831
- (22) 国際出願日: 2001 年 6 月 7 日 (07.06.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-176732 2000 年 6 月 13 日 (13.06.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋ゴム工業株式会社 (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒550-8661 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 Osaka (JP). 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀬柳 博 (SEYANAGI, Hiroshi) [JP/JP]. 井上 薫 (INOUE, Kaoru) [JP/JP]. 小川一幸 (OGAWA, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒550-8661 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP). 増井敬志 (MASUI, Takashi) [JP/JP]. 小野浩一 (ONO, Koichi)
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYURETHANE FOAM, POLYURETHANE FOAM, AND ABRASIVE SHEET

(54) 発明の名称: ポリウレタン発泡体の製造方法、ポリウレタン発泡体及び研磨シート

(57) Abstract: A process for producing a finely cellular polyurethane foam by mixing a first ingredient comprising an isocyanate compound with a second ingredient comprising a compound containing an active hydrogen group, characterized by comprising adding a nonionic silicone surfactant containing no hydroxyl group to at least one of the first and second ingredients in an amount of 0.1 to 5 wt.%, excluding 5 wt.%, based on the total amount of the first and second ingredients, subsequently agitating the surfactant-containing ingredient together with an unreactive gas to disperse the unreactive gas as fine bubbles to prepare a bubble dispersion, and then mixing the bubble dispersion with the remaining ingredient to cure the resultant mixture. Thus, a polyurethane foam having uniform fine cells and a higher hardness than ones having the same density can be produced without using a chemically reactive blowing agent such as water, vaporizable expandable blowing agent such as a fluorocarbon, or other substance such as a finely particulate hollow foam or solvent-soluble substance.

[続葉有]

WO 01/96434 A1



(57) 要約:

本発明の微細気泡ポリウレタン発泡体の製造方法は、イソシアネート基含有化合物を含む第1成分と活性水素基含有化合物を含む第2成分を混合させて微細気泡ポリウレタン発泡体を製造する方法であって、前記第1成分もしくは前記第2成分の少なくとも一方に、水酸基を有しないシリコン系ノニオン界面活性剤を第1成分と第2成分の合計量に対して0.1～5重量%未満添加し、さらに前記界面活性剤を添加した成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、前記気泡分散液に残りの成分を混合して硬化させることを特徴とする。本発明によると、水等の化学反応性発泡剤やフロン等の気化膨張性発泡剤、微小中空発泡体、溶剤可溶性物質等の異種物質を使用しなくても、均一な微細気泡を有し、かつ同一密度のものよりも高硬度を有するポリウレタン発泡体を製造することができる。

明細書

ポリウレタン発泡体の製造方法、ポリウレタン発泡体及び研磨シート

技術分野

本発明は、均一な微細気泡を有するポリウレタン発泡体の製造方法に関する。本発明の製造方法により得られたポリウレタン発泡体は、樹脂、ガラスやレンズ、水晶、半導体等の製造用シリコン、電子基板、光学基板等を研磨する研磨材料として好適に使用可能である。特に、本発明のポリウレタン発泡体は適宜裁断され、CMP用の研磨シートとして好適に使用される。

技術背景

ポリウレタン発泡体を製造する技術としては、フロンや塩化メチレン等の低沸点の有機溶剤を発泡体形成原料組成物に添加・分散し、重合熱による気化により重合体を発泡させる方法、発泡体形成原料組成物に水を添加・分散し、イソシアネート基と水の反応により発生する炭酸ガスにより重合体を発泡させる方法が周知である。これらの方法で得られる発泡体は、気泡の径（セル径）が平均値で100 μ mが下限であり、より微細で均一な気泡を有する発泡体を得ることが困難である。

微細な気泡を有するポリウレタン発泡体の製造方法としては、以下の方法が知られている。

（１）溶剤可溶性の微粒子をポリウレタン重合体に分散して所定形状に成形した後、成形品を微粒子は溶解するがポリウレタン重合体は溶解しない溶剤に浸漬して微粒子を溶解除去して多孔質ポリウレタン樹脂、即ち発泡体とする方法。

（２）微小中空発泡体をポリウレタン樹脂形成原料組成物に分散する方法。

しかし、上記（１）の方法によれば、多量の溶剤を必要とし、また微粒子形成素材を含む溶剤を処理する必要がある、コスト的に高価である。しかも、得られた発泡体は連続気泡のみであり、剛性を求められる用途には使用できず、用途が制限される。また、溶出工程や溶剤を乾燥させる工程も必要であり、厚みの大き

な成形品を作成するには長時間を要するという課題もある。

一方、(2)の方法では、密度の差によりポリウレタン反応原液中において微小中空発泡体が浮き上がる傾向が強いために均一な発泡体を製造することが困難であり、また微小中空発泡体が比較的高価であり、さらに発泡体内に微小中空発泡体の素材が残存し、発泡体の裁断時に刃を損傷するなどの問題を有している。しかも中空微粒子は飛散しやすく、作業環境の整備の設備等に多大の費用を必要とする。

ところでポリウレタン発泡体は、半導体等の製造用シリコン、電子基板の製造に使用する研磨シートとして使用される。研磨シートには形成される回路の高密度化に伴い、高精度の研磨が要求されており、研磨に用いる研磨スラリーに含まれる粒子の種類や粒径の大きさにより、研磨シート（ポリウレタン発泡体）の硬度等もそれに応じたものが要求される。たとえば、セリア系スラリーはシリカ系スラリーよりも粒径が大きく、研磨スラリーとしてセリア系スラリーが用いられる場合には、シリカ系スラリーよりも高硬度のものが求められる。

本発明の目的は、水等の化学反応性発泡剤やフロン等の気化膨張性発泡剤、微小中空発泡体、溶剤可溶性物質等の異種物質を使用しなくても、均一な微細気泡を有し、かつ同一密度のものよりも高硬度を有するポリウレタン発泡体の製造方法を提供することにある。

さらには、前記製造方法により得られたポリウレタン発泡体により、研磨スラリーに適応しうる研磨シートを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、ポリウレタンを製造する原料液であるイソシアネート基含有化合物（ポリイソシアネート化合物）を含む第1成分、活性水素基含有化合物（いわゆるポリオール化合物、鎖延長剤）を含む第2成分の一方に所定量の界面活性剤を含ませ、これを非反応性気体の存在下に強く攪拌することによってこれらの液が微細な非反応性気体の気泡を含む気泡分散液となり、これに反応相手の液を加えて混合し、重合反応を行わせると均一な微細気泡構造を有し、同一密度の発泡体よりも高硬度のポリウレタン発泡体を得られることを見だし、本発明を完

成した。

本発明は、イソシアネート基含有化合物を含む第1成分と活性水素基含有化合物を含む第2成分を混合させて微細気泡ポリウレタン発泡体を製造する方法であって、前記第1成分もしくは前記第2成分の少なくとも一方に、水酸基を有しないシリコン系ノニオン界面活性剤を第1成分と第2成分の合計量に対して0.1～5重量%未満添加し、前記界面活性剤を添加した成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液を調製した後、前記気泡分散液に残りの成分を混合して硬化させることを特徴とする微細気泡ポリウレタン発泡体の製造方法、に関するものである。

前記界面活性剤は、水酸基を有しないシリコン系ノニオン界面活性剤であり、このような界面活性剤の使用により、ポリウレタンの物理特性が損なわれることなく、また気泡が微細で均一性なポリウレタン発泡体が安定して得られる。

前記界面活性剤の添加量は、原料成分、即ち第1成分と第2成分の合計量に対して0.1～5重量%未満であることが好ましい。0.1重量%未満では気泡の微細な発泡体を得られない場合がある。かかる観点から、界面活性剤の添加量は1重量%以上とするのが好ましい。一方、5重量%以上とすると微細気泡ポリウレタン発泡体中のセル数が多くなり、高硬度のポリウレタン発泡体を得難い。かかる観点から、界面活性剤の添加量は4重量%未満とするのが好ましい。

「非反応性気体」とは、イソシアネート基もしくは活性水素基と反応しない常温気体成分のみから構成されている気体をいう。また、気体は積極的に液中に送り込んでもよく、また攪拌中に気体が自然に巻き込まれる状況のみであってもよい。また微細気泡とは、気泡の径が平均50 μ m以下が好ましく、より好ましくは40 μ m以下であり、本発明の方法によれば平均10 μ m程度のものまで製造可能である。気泡の径は、使用する界面活性剤の種類やその添加量、攪拌条件、使用する原料の粘度などの条件を適宜選択・調整することによって設定し、制御することが可能である。得られる発泡体の密度は0.6～0.95程度、発泡体の硬度(ASKER D)は30～60であることが好ましい。特に研磨用の発泡体は、硬度が50～56であることが好ましい。

攪拌時間は、攪拌機の性能、ポリウレタン発泡体を形成する反応原液の粘度等

により変動するが、少なくとも30秒、安定した気泡分散液を作成するにはより好ましくは1～2分程度であり、流動性が確保される限り攪拌可能である。この攪拌時間は、通常のポリウレタン発泡体を製造する攪拌時間より長く必要である。気泡の径は添加する界面活性剤の種類、添加量、攪拌時間等の製造条件により調整可能である。

上述の本発明の微細気泡ポリウレタン発泡体の製造方法においては、さらに前記気泡分散液を篩網を通過させる工程を有することが好ましい。気泡分散液である1成分を篩網を通過させてもよく、他の成分を混合した後に通過させてもよい。

篩網を通過させることによって、攪拌中に生じる大きな気泡が破裂して消失し、気泡の均一性がさらに高い微細気泡ポリウレタン発泡体を得ることが可能となる。

本発明において前記第1の成分が、イソシアネートプレポリマーであり、前記界面活性剤を前記イソシアネートプレポリマーに添加することが、物理的特性に優れ、微細で均一な気泡（セル）を有するポリウレタン発泡体を得られるために、特に好適である。イソシアネートプレポリマーは、分子量が800～5000程度のものが加工性、物理的特性等が優れており、好適である。

イソシアネート基を含有するイソシアネートプレポリマーに界面活性剤を添加し、硬化剤として活性水素含有化合物を添加して非反応性気体と混合、攪拌し、前記非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液とし、前記気泡分散液を硬化させる方法においては、前記イソシアネートプレポリマーのイソシアネート基は、脂肪族イソシアネート化合物に由来するイソシアネート基を含むものであることが好ましい。

脂肪族イソシアネート化合物に由来するイソシアネート基は、芳香族イソシアネート化合物に由来するイソシアネート基と比較して反応性が低く、従って、活性水素化合物と混合した後、反応硬化して反応混合液が流動しなくなるまでの時間が長い。このため、分散時間、所定の型に流し込んで成形する時間、さらには、気泡分散液を篩網を通過させる工程に要する時間を確保できるという効果がある。このイソシアネートプレポリマーには、芳香族ポリイソシアネート化合物に

由来するイソシアネート基が併存してもかまわない。

なお、脂肪族イソシアネート化合物とは、イソシアネート基が直接芳香環に結合していなければよく、イソシアネート化合物が芳香環を有しているか否かは問題ではない。

本発明は、上述の製造方法により得られたポリウレタン発泡体、さらにはポリウレタン発泡体を使用した研磨シートに関するものでもあり、シート表面に研磨屑や研磨剤を被研磨物と研磨シートの接触面から外方へ逃がす作用を有する条溝が設けられていることを特徴とする。シートは、ポリウレタン発泡体を目的とするシートの厚みと同じキャビティを備えた金型に反応成分を流し込んで製造してもよく、また厚いブロック状の発泡体を製造してこれを所定厚みに裁断して製造してもよい。

研磨シートは厚さが0.8mm～2.0mmであり、通常は1.2mm程度の厚さのシートが使用される。

条溝の形状は、特に限定されるものではないが、断面が矩形、三角形、U字型、半円状等が例示され、微粉末が通過する断面積を有したものでよい。条溝はシート面上に同心円状、格子状等にて配置される。条溝の深さはシートの厚み等にもよるが0.4～0.8mm程度である。

本発明の研磨シートは、微細で均一な気泡を有し、同一密度のポリウレタン発泡体に比して高硬度であるため、研磨スラリーとして、粒径の比較的大きいセリア系スラリーを用いた場合に特に有用である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に使用するイソシアネート基含有化合物としては、ポリウレタンの分野において公知のポリイソシアネート化合物は、限定なく使用可能である。特に、ジイソシアネート化合物とその誘導体、とりわけイソシアネートプレポリマーの使用が、得られる微細気泡ポリウレタン発泡体の物理的特性が優れており、好適である。因みに、ポリウレタン樹脂の製造方法としては、プレポリマー法、ワンショット法が知られているが、本発明においてはいずれの方法も使用可能である。

本発明において使用可能な有機ジイソシアネートとしては、具体的には下記の化合物が例示される。

芳香族ジイソシアネート化合物

・ 4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 -トルエンジイソシアネート、2, 6 -トルエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、1, 4 -フェニレンジイソシアネート等

脂肪族ジイソシアネート化合物

・ エチレンジイソシアネート、2, 2, 4 -トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6 -ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 等の脂肪族ジイソシアネート類

・ 水素添加 4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート (HMDI、商品名ハイレン-W、ヒュルス社製)、1, 4 -シクロヘキサンジイソシアネート (CHDI)、イソフォロンジイソシアネート (IPDI)、水素添加 m -キシリレンジイソシアネート (HMDI)、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート類

・ キシリレンジイソシアネート (XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) 等

上記の化合物は単独使用してもよく、併用してもよい。

上記のジイソシアネート化合物のほかに、3官能以上の多官能ポリイソシアネート化合物も使用可能である。多官能性のイソシアネート化合物としては、デスモジュール-N (バイエル社) や商品名デュラネート (旭化成工業製) として一連のジイソシアネートアダクト体化合物が市販されている。これらの3官能以上のポリイソシアネート化合物は、単独で使用するするとプレポリマー合成に際してゲル化しやすいために、ジイソシアネート化合物に添加して使用することが好ましい。

本発明において第1成分として使用が好適なイソシアネート基含有化合物は、上記のイソシアネート化合物と活性水素基含有化合物との反応物であるイソシアネートプレポリマーである。このような活性水素基含有化合物としては、後述す

るポリオール化合物や鎖延長剤が使用され、イソシアネート基（NCO）と活性水素基（H*）の当量比NCO/H*が1.6～2.6、好ましくは1.8～2.2の範囲で加熱反応して製造されるNCO基末端のオリゴマーであるイソシアネートプレポリマーが製造される。市販品のイソシアネートプレポリマーの使用も好適である。

イソシアネートプレポリマーにおけるイソシアネート基は、上述の脂肪族イソシアネート化合物をプレポリマー形成成分の少なくとも一成分として使用することにより得ることができる。末端の未反応のNCO基が脂肪族イソシアネート化合物由来であれば、プレポリマー合成成分として芳香族ジイソシアネートを使用してもかまわない。

本発明に使用する活性水素基含有化合物は、少なくとも2以上の活性水素原子を有する有機化合物であり、ポリウレタンの技術分野において通常ポリオール化合物、鎖延長剤と称される化合物である。

活性水素基とはイソシアネート基と反応する水素を含む官能基であり、水酸基、第1級もしくは第2級アミノ基、チオール基（SH）などが例示される。

ポリオール化合物は、末端基定量法による分子量が500～10000程度のオリゴマーであり、具体的には下記のものが例示される。

①ポリエーテルポリオール

ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールの1種又は2種以上にプロピレンオキシドを付加して得られるポリオキシプロピレンポリオール類、エチレンオキシドを付加して得られるポリオキシエチレンポリオール類、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等を付加して得られるポリオール類、および、前記多価アルコールにテトラヒドロフランを開環重合により付加して得られるポリオキシテトラメチレンポリオール類が例示できる。上述の環状エーテルを2種以上使用した共重合体も使用可能である。

②ポリエステルポリオール

ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコー

ル、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールあるいはその他の低分子量多価アルコールの1種又は2種以上とグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸あるいはその他の低分子ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種又は2種以上との縮合重合体、プロピオラクトン、カプロラクトン、バレロラクトン等の環状エステル類の開環重合体等のポリオール類が例示できる。

③アクリルポリオール

アクリル共重合体において、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 β -ヒドロキシブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸 β -ヒドロキシペンチル等のアクリル酸のヒドロキシアルキルエステル又はメタクリル酸の同様なヒドロキシアルキルエステル、さらにグリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのアクリル酸モノエステル又はこれらと同様なメタクリル酸モノエステル、N-メチロールアクリルアミド又はN-メチロールメタクリルアミド等の水酸基を有するモノエチレン性不飽和モノマーを共重合モノマー等の1分子中に2以上の水酸基を有するアクリルポリオールが使用できる。

なお、アクリルポリオールとしては、テレケリックアクリルポリオールも使用可能である。かかるテレケリックアクリルポリオールは、アルコール化合物の存在下に、(メタ)アクリル酸エステルを含む不飽和単量体を有機スルホン酸化合物の存在下に、有機過酸化物含有開始剤により重合して得られる水酸基含有アクリル系重合体である。アルコール化合物としてはメタノール、エタノール等の脂肪族ないし脂環式アルコール類が好ましく、アルコール化合物として単官能のアルコールを使用すると得られる活性水素基含有アクリル系重合体は実質的に2官能となり、アルコール化合物としてジオールを使用すると活性水素基含有アクリル系重合体は実質的に4官能となる。

④その他のポリオール

その他、フェノールレジンポリオール、エポキシポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール、ポリエステル-ポリエーテルポリオー

ル、アクリロニトリルやスチレン等の重合体をビニル付加ないし分散せしめたポリマーポリオール、ウレア分散ポリオール、カーボネートポリオール等が本発明のポリオールとして使用することが可能である。また、これらのポリオール化合物をp-アミノ安息香酸と縮合し、活性水素基を芳香族アミノ基としたポリオール化合物も使用可能である。

活性水素基含有化合物のうちで、鎖延長剤と称されるものは、分子量が500程度以下の化合物である。具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン等に代表される脂肪族系低分子グリコールやトリオール類、メチレンビス-ο-クロルアニリン(MOCA)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン類、1,4-ビスヒドロキシエトキシベンゼン(キュアミンH(イハラケミカル社製))、m-キシリレンジオール(三菱ガス化学社製)等の芳香族系ジオール類等が使用可能である。

微細気泡を形成するために使用される非反応性気体としては、可燃性でないものが好ましく、具体的には窒素、酸素、炭酸ガス、ヘリウムやアルゴン等の希ガスやこれらの混合気体が例示され、乾燥して水分を除去した空気の使用がコスト的にも最も好ましい。

本発明において使用するシリコン系ノニオン界面活性剤としては、上述の第1成分もしくは第2成分を非反応性の気体の存在下に攪拌した場合に、微細な気泡を安定的に形成するものは限定なく使用可能である。

特に、ポリオール化合物やイソシアネートプレポリマーとの相溶性が良い点でポリウレタンの技術分野において整泡剤として使用されている界面活性剤であって、上述のようにイソシアネート基と反応する水酸基等の活性水素基を有しないものが使用される。具体的には、シリコン整泡剤SH-190、SH-192(トーレダウコーニングシリコン(株)製)、L-5340(日本ユニカー(株))等が例示される。

本発明において、非反応性気体を微細気泡状にして第1成分もしくは第2成分に分散させる攪拌装置としては、公知の攪拌装置は特に限定なく使用可能であり、具体的には、ホモジナイザー、ディゾルバー、2軸遊星型ミキサー(プラネタ

リーミキサー) 等が例示される。攪拌装置の攪拌翼の形状も特に限定されないが、ホイッパー型の攪拌翼の使用が微細気泡が得られ、好ましい。

なお、本発明では気泡分散液を作成する攪拌と、残りの成分を添加して混合する攪拌を行うが、後段の攪拌は、特に気泡を形成する攪拌でなくともよく、大きな気泡を巻き込まない攪拌装置の使用が好ましい。このような攪拌装置としては、遊星型ミキサーが好適である。また、前段と後段の攪拌装置を同一の攪拌装置を使用しても支障はなく、必要に応じて攪拌翼の回転速度を調整する等の攪拌条件の調整を行って使用することも好適である。

気泡分散液を製造する条件は、微細な気泡が形成され、所定形状の硬化物が得られる限り特に限定されるものではないが、温度は、第1成分、第2成分の融点以上であり、イソシアネート基と活性水素基の硬化反応が急速に進行しない温度以下であることが必要である。好ましくは0℃～140℃、より好ましくは、10～120℃である。なお、イソシアネート基と活性水素基の硬化反応は発熱反応であり、選択するイソシアネート化合物と活性水素化合物の種類、組合せ等により発熱の程度は異なる。反応熱による系の温度上昇が大きいと、気泡分散液中の気泡が膨張するため好ましくなく、反応熱の小さな反応系を採用するか、もしくは反応熱の大きな反応系を使用した場合は、十分な温度調節を行うことが好ましい。

本発明のポリウレタン発泡体の製造方法においては、気泡分散液を型に流し込んで流動しなくなるまで反応した発泡体を、加熱、ポストキュアすることは、発泡体の物理的特性を向上する効果があり、極めて好適である。金型に気泡分散液を流し込んで直ちに加熱オープン中に入れてポストキュアを行う条件としてもよく、そのような条件下でも直ぐに反応成分に熱が伝達されないので、気泡径が大きくなることはない。硬化反応は、常圧で行うことが気泡形状が安定するために好ましい。なお、本発明においては、ポリウレタン反応を促進する触媒を使用してもかまわない。触媒の種類、添加量は適宜に選択する。

本発明の微細気泡ポリウレタン発泡体の製造は、容器に各成分を計量して投入し、攪拌するバッチ方式であっても、また攪拌装置に各成分と非反応性気体を連続して供給して攪拌し、気泡分散液を送り出して成形品を製造する連続生産方式

であってもよい。

本発明において使用する篩網は、気泡分散液中の比較的大きな気泡を除去すればよく、 $50\mu\text{m}$ 以下の気泡径の発泡体を得るには、 80 メッシュより目の細かいものを使用すればよい。連続生産方式の場合には、ストレーナー形式にて製造装置に設けることが好適である。

本発明においては、ポリウレタン形成原料に加えて他の成分を添加してもよい。具体的には、樹脂微粉末や無機物質の微粉末等の充填材、硬化反応速度を調整するための触媒又は遅延剤、色素や顔料等の着色剤等が例示される。

実施例

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例 1

溶融して 70°C に温度調整したアジブレンL-325（イソシアネート末端プレポリマー、 $\text{NCO}=9.25\%$ ユニロイヤル社製）（第1成分） 100g に界面活性剤としてシリコン整泡剤SH-192（トーレダウコーニングシリコン（株）製）を 1g 添加し、泡立てミキサー（攪拌翼回転数= 3500rpm ）にて約1分50秒間、クリーム状（メレンゲ状態）になるまで攪拌し、気泡分散液を得た。この気泡分散液を遊星型ミキサーに移し、 120°C に溶融・保温したキュアミンMT（メチレンビス- α -クロルアニリン、イハラケミカル（株）製）（第2成分）を 26.2g 投入し、約1分10秒間混合した。混合液を流動性がある可使時間内にオープンモールドに注型して硬化させ、 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$ に温度調節したオープン中で10～12時間ポストキュアを行って微細気泡ポリウレタン発泡体を作成した。使用した界面活性剤は、第1成分と第2成分の合計量に対して 0.79 重量%であった。

得られた微細気泡ポリウレタン発泡体は、密度が $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、硬度（ASKER D）が56、セル径が $30\sim 40\mu\text{m}$ の均一な気泡を有するものであった。

実施例 2～5

実施例1において、界面活性剤として用いたシリコン整泡剤SH-192の使

用量を表1に示すように変えた以外は実施例1と同様にして微細気泡ポリウレタン発泡体を作成した。得られた微細気泡ポリウレタン発泡体の密度、硬度、セル径を表1に示す。

実施例6

実施例1において、アジブレンL-325（イソシアネート末端プレポリマー）100gの代わりに、トルエンジイソシアネート（2,4-体/2,6-体=80/20の混合物=以下、TDIと略す）32.52重量部、水素添加4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、HMDIと略す）16.28重量部、数平均分子量が645のポリテトラメチレングリコール（以下、PTMGと略す）45.12重量部、ジエチレングリコール（以下、DEGと略す）7.40重量部を反応させて得られたイソシアネート末端プレポリマー（NCO=9.06%）100gを用い、シリコン整泡剤SH-192の使用量を4gに変えた以外は、実施例1と同様にして、微細気泡ポリウレタン発泡体を作製した。得られた微細気泡ポリウレタン発泡体の密度、硬度、セル径を表1に示す。

実施例7

実施例1において、アジブレンL-325（イソシアネート末端プレポリマー）100gの代わりに、TDI 31.32重量部、HMDI 15.75重量部、数平均分子量が844のPTMG 52.62重量部、DEG 6.62重量部を反応させて得られたイソシアネート末端プレポリマー（NCO=9.11%）100gを用い、シリコン整泡剤SH-192の使用量を4gに変えた以外は、実施例1と同様にして、微細気泡ポリウレタン発泡体を作製した。得られた微細気泡ポリウレタン発泡体の密度、硬度、セル径を表1に示す。

比較例1

実施例1において、界面活性剤として用いたシリコン整泡剤SH-192を添加しなかった以外は実施例1と同様にして微細気泡ポリウレタン発泡体を作成した。得られた微細気泡ポリウレタン発泡体の密度、硬度、セル径を表1に示す。

得られた微細気泡ポリウレタン発泡体を約50℃に加熱しながら、スライサー（アミテック社製 VGW-T25）にて、厚さ1.27mmにスライスし、研

磨シートを得た。得られた研磨シートの表面に同心円状の条溝を設け、裏面に両面テープ（積水化学工業製 ダブルタックテープ#5782）を貼り合わせ、研磨パッドを完成させた。得られた研磨パッドの研磨特性の評価は、CMP研磨装置（岡本工作機械社製 SPP-600S）を用いて行った。スラリーとして、pH8に調整されたセリアスラリー（日産化学社製 セリアゾル）を150g／分の流量で流しながら、研磨荷重200g／cm²、研磨パッド回転数35rpm、ウエハ回転数33rpmという研磨条件にて行った。

研磨特性として、次の項目を評価した。各研磨特性の評価結果を表1に示す。

（平坦性）

6インチシリコンウエハに熱酸化膜を0.5μm堆積させた後、L/S（ライン・アンド・スペース）=25μm／5μm及び、L/S=5μm／25μmのパターンニングを行い、さらに酸化膜（TEOS）を1μm堆積させて、初期段差0.5μmのパターン付きウエハを製作した。このウエハを上述研磨条件にて研磨を行って、グローバル段差が2000Å以下になる時の、25μmスペースの底部分の削れ量を測定することで平坦性を評価した。平坦性は値が小さいほど、平坦性が優れていると言える。

（面内均一性）

6インチシリコンウエハに熱酸化膜が1μm堆積したものを用い、上述研磨条件にて熱酸化膜が0.5μmになるまで、研磨を行った後、ウエハの面内膜厚28点を測定し、下記式により面内均一性を算出した。面内均一性は値が小さい程、均一性が優れていると言える。

$$\text{面内均一性 (\%)} = \{ (\text{最大膜厚} - \text{最小膜厚}) / (2 \times \text{平均膜厚}) \} \times 100$$

（平均研磨速度）

6インチシリコンウエハに熱酸化膜が1μm堆積したものを用い、上述研磨条件にて熱酸化膜が0.5μmになるまで研磨を行い、その際の研磨時間から平均研磨速度を求めた。平均研磨速度は値が大きいほど、優れていると言える。

表 1

界面 活性 剤	比較例1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
	添加量 (g)	0	1	2	3	4	5	4	4
発泡 体の 特性	重量% (対: 第1成分 + 第2成分)	0	0.79	1.58	2.38	3.17	3.96	3.17	3.17
	密度 (g/cm ³)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7
	硬度 (ASKER D)	51	56	55	55	53	52	56	55
	セル径 (μm)	50-100	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40
研磨 特性	平坦性 (Å)	1250	750	850	900	1000	1000	700	750
	面内均一性 (%)	6.5	5.0	4.5	4.5	4.0	4.0	5.0	4.5
	平均研磨速度 (Å/分)	2250	2600	2700	2700	2850	2900	2600	2600

産業上の利用可能性

本発明は、均一な微細気泡を有するポリウレタン発泡体の製造方法として有用であり、得られたポリウレタン発泡体は、樹脂、ガラスやレンズ、水晶、半導体等の製造用シリコン、電子基板、光学基板等を研磨する研磨材料として好適に使用可能である。特に、本発明のポリウレタン発泡体は適宜裁断され、CMP用の研磨シートとして好適に使用される。従って、本発明は産業上の利用可能性が高いものである。

請求の範囲

1. イソシアネート基含有化合物を含む第1成分と活性水素基含有化合物を含む第2成分を混合させて微細気泡ポリウレタン発泡体を製造する方法であって、

前記第1成分もしくは前記第2成分の少なくとも一方に、水酸基を有しないシリコン系ノニオン界面活性剤を第1成分と第2成分の合計量に対して0.1～5重量%未満添加し、さらに前記界面活性剤を添加した成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、前記気泡分散液に残りの成分を混合して硬化させることを特徴とする微細気泡ポリウレタン発泡体の製造方法。

2. さらに前記気泡分散液を篩網を通過させる工程を有する請求の範囲第1項に記載の微細気泡ポリウレタン発泡体の製造方法。

3. 前記第1成分が、イソシアネートプレポリマーであり、前記界面活性剤を前記イソシアネートプレポリマーに添加する請求の範囲第1項または第2項に記載の微細気泡ポリウレタン発泡体の製造方法。

4. 前記イソシアネートプレポリマーのイソシアネート基は、脂肪族イソシアネート化合物に由来するイソシアネート基を含むものである請求の範囲第3項に記載の微細気泡ポリウレタン発泡体の製造方法。

5. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の製造方法により得られた微細気泡ポリウレタン発泡体。

6. 請求の範囲第5項に記載の微細気泡ポリウレタン発泡体からなる研磨シート

。

7. 微細気泡ポリウレタン発泡体の表面に条溝を設けた請求の範囲第6項に記載の研磨シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08G18/10, C08J9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G18/10, C08J9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP 2000-178374 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 27 June, 2000 (27.06.00), Claims (Family: none)	1-7
X A	JP 11-302355 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 02 November, 1999 (02.11.99), Claims; column 6, lines 16 to 18 (Family: none)	1, 5 2-4, 6, 7
X A	US 4927861 A (Brastemp S.A.), 22 May, 1990 (22.05.90), Claims & JP 2-138328 A	1, 5 2-4, 6, 7
A	JP 8-12794 A (Sumitomo Bayer Urethane K.K.), 16 January, 1996 (16.01.96), Claims	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 September, 2001 (04.09.01)Date of mailing of the international search report
18 September, 2001 (18.09.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/10, C08J9/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/10, C08J9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2000-178374 A (東洋ゴム工業株式会社) 27. 6月. 2000 (27. 06. 00) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
X A	JP 11-302355 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2. 11月. 1999 (02. 11. 99) 特許請求の範囲、第6欄第16-18行 (ファミリーなし)	1, 5 2-4, 6, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.09.01

国際調査報告の発送日

18.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤健史

印

4J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 4927861 A (Brastemp S/A) 22 May 1990(22.05.90) Claims & JP 2-138328 A	1, 5 2-4, 6, 7
A	JP 8-12794 A (住友バイエルウレタン株式会社) 1 6. 1月. 1996 (16. 01. 96) 特許請求の範囲	1-7